



DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIÉE EN VERTU DU TRAITE DE COOPERATION EN MATIÈRE DE BREVETS (PCT)

(51) Classification internationale des brevets ⁵ : C01B 3/32, 3/34, 3/36 C01B 3/02	A1	(11) Numéro de publication internationale: WO 92/00241 (43) Date de publication internationale: 9 janvier 1992 (09.01.92)
(21) Numéro de la demande internationale: PCT/BE91/00042 (22) Date de dépôt international: 25 juin 1991 (25.06.91) (30) Données relatives à la priorité: 9000653 26 juin 1990 (26.06.90) BE (71) Déposant (pour tous les Etats désignés sauf US): CATALYSTS AND CHEMICALS EUROPE S.A. [BE/BE]; Place du Champ-de-Mars 2, boîte 3, B-1050 Bruxelles (BE). (72) Inventeurs; et (75) Inventeurs/Déposants (US seulement) : SCHURMANS, Jacques [BE/BE]; Heuvelhof 7, B-3078 Everberg (BE). DE-GAND, Patrick [BE/BE]; Jagersstraat 13, B-9660 Brakel (BE). (74) Mandataire: VOSSWINKEL, P.; Bureau Gevers S.A., Rue de Livourne, 7, Bte 1, B-1050 Bruxelles (BE).		(81) Etats désignés: AT (brevet européen), BE (brevet européen), CH (brevet européen), DE (brevet européen), DK (brevet européen), ES (brevet européen), FR (brevet européen), GB (brevet européen), GR (brevet européen), IT (brevet européen), JP, LU (brevet européen), NL (brevet européen), SE (brevet européen), US. Publiée <i>Avec rapport de recherche internationale.</i>
(54) Title: NOVEL SYNTHESIS GAS PRODUCTION METHOD FOR PRODUCING AMMONIA (54) Titre: NOUVEAU PROCEDE DE PRODUCTION DE GAZ DE SYNTHÈSE POUR LA FABRICATION DE L'AMMONIAC (57) Abstract <p>A gas reforming method uses air, oxygen or steam, separately or mixed together, heated to a temperature of 800-1600 °C and at an absolute pressure of 10-100 bars, to produce synthesis gas for the manufacture of ammonia.</p> (57) Abrégé <p>Procédé de réformage utilisant de l'air ou de l'oxygène ou de la vapeur d'eau, seuls ou en mélange, chauffés à des températures comprises entre 800 et 1600 °C sous des pressions comprises entre 10 et 100 bars absolus, pour la production de gaz de synthèse pour la fabrication de l'ammoniac.</p>		

UNIQUEMENT A TITRE D'INFORMATION

Codes utilisés pour identifier les Etats parties au PCT, sur les pages de couverture des brochures publiant des demandes internationales en vertu du PCT.

AT	Autriche	ES	Espagne	MG	Madagascar
AU	Australie	FI	Finlande	ML	Mali
BB	Barbade	FR	France	MN	Mongolie
BE	Belgique	GA	Gabon	MR	Mauritanie
BF	Burkina Faso	GB	Royaume-Uni	MW	Malawi
BG	Bulgarie	GN	Guinée	NL	Pays-Bas
BJ	Bénin	GR	Grèce	NO	Norvège
BR	Brésil	HU	Hongrie	PL	Pologne
CA	Canada	IT	Italie	RO	Roumanie
CF	République Centrafricaine	JP	Japon	SD	Soudan
CG	Congo	KP	République populaire démocratique de Corée	SE	Suède
CH	Suisse	KR	République de Corée	SN	Sénégal
CI	Côte d'Ivoire	LI	Liechtenstein	SU	Union soviétique
CM	Cameroun	LK	Sri Lanka	TD	Tchad
CS	Tchécoslovaquie	LU	Luxembourg	TG	Togo
DE	Allemagne	MC	Monaco	US	Etats-Unis d'Amérique
DK	Danemark				

**"Nouveau procédé de production de gaz de synthèse
pour la fabrication de l'ammoniac"**

La présente invention est relative à l'utilisation de fluides tels que l'air, l'oxygène, la vapeur d'eau ou des mélanges de ces fluides, portés à haute température, supérieure à 850°C, et sous haute pression, pour la production de gaz de synthèse pour la fabrication de l'ammoniac.

Actuellement, les deux principaux procédés de fabrication de gaz de synthèse pour la fabrication de l'ammoniac sont les suivants :

1° Reformage à la vapeur d'hydrocarbures

Dans le procédé le plus connu, un hydrocarbure, en général du gaz naturel, est, après désulfuration, mélangé à de la vapeur d'eau avec laquelle, dans une première phase, il réagit de façon endothermique dans un four tubulaire de reformage primaire dont les tubes, remplis de catalyseur, sont chauffés extérieurement; dans une deuxième phase, le mélange gazeux sortant du four de reformage primaire, et essentiellement composé de vapeur d'eau, d'hydrogène, de bioxyde et de monoxyde de carbone, et de méthane, est introduit en tête du réacteur de reformage catalytique secondaire dans lequel il est partiellement brûlé en présence d'air; cette combustion fournit l'apport thermique nécessaire à la poursuite de la réaction de reformage qui est hautement endothermique. Eventuellement de la vapeur d'eau est également introduite dans le réacteur de reformage secondaire, la plus grande partie étant cependant introduite dans le four tubulaire de reformage primaire. Le gaz produit dans le réacteur de reformage secondaire contient principalement de la vapeur d'eau, de l'hydrogène, du bioxyde et de l'oxyde de carbone, du méthane, de l'azote et de l'argon. Une série d'opérations ultérieures permettent de transformer et de purifier ce gaz pour obtenir un mélange constitué principalement d'hydrogène et d'azote, directement utilisable pour la synthèse de l'ammoniac.

- 2 -

Une représentation simplifiée de ce procédé est donnée dans la figure 1 : le gaz naturel 1 est introduit d'une part dans la section de désulfuration 2 et, comme combustible, dans le four de reformage tubulaire 7. Le gaz naturel désulfuré est mélangé à de la vapeur d'eau 3, lequel mélange est préalablement chauffé par convection dans l'échangeur 4 par les fumées du four de reformage tubulaire 7; le mélange de gaz naturel et de vapeur d'eau 5 pénètre, après préchauffage, dans les tubes du four 7 où s'effectue la réaction de reformage primaire; le mélange gazeux 8 résultant de la réaction pénètre ensuite dans le réacteur de reformage secondaire 11; dans ce réacteur sont également introduits de l'air 10 et éventuellement de la vapeur 9; après réaction, le mélange gazeux 12 est soumis à divers traitements de refroidissement, de conversion de l'oxyde de carbone et de purification.

Dans les dernières années diverses améliorations ont été apportées à ce procédé de reformage de manière à réduire les consommations d'énergie.

L'une de ces améliorations consiste par exemple à utiliser la chaleur contenue dans le mélange gazeux sortant à haute température du réacteur de reformage secondaire pour fournir l'apport thermique nécessaire au fonctionnement du four de reformage primaire; la figure 3 décrit schématiquement cette innovation : le mélange 1, composé de gaz naturel, de vapeur d'eau et de gaz de synthèse recyclé est préchauffé à une température comprise entre 400 et 450°C dans l'échangeur 3 avant de pénétrer dans le réacteur de reformage primaire 4; le gaz 5 produit dans le réacteur de reformage primaire est ensuite introduit dans le réacteur de reformage secondaire 6 en même temps que l'air de combustion 2 préalablement chauffé à une température de l'ordre de 600 à 700°C; après réaction le gaz produit, à une température de l'ordre de 950°C, pénètre dans le réacteur de reformage primaire où il transfère par échange indirect les calories nécessaires à la réaction de reformage; à la sortie du réacteur de reformage primaire, le mélange gazeux 8, dont la température est de l'ordre de 400 à 450°C, cède à nouveau des calories dans l'échangeur 3 au mélange gazeux 1 pour se retrouver à une température

- 3 -

comprise entre 250 et 300°C. Ce procédé présente cependant l'inconvénient d'utiliser des quantités d'air supérieures à celles requises pour la fabrication de l'ammoniac, ce qui exige une séparation ultérieure de l'azote excédentaire. Une amélioration supplémentaire de ce procédé consiste à opérer les opérations de reformage primaire et secondaire dans la même enceinte.

2° Reformage autothermique

Dans ce type de procédé, moins utilisé que le précédent, l'hydrocarbure désulfuré est, après mélange avec de la vapeur d'eau, introduit dans le réacteur catalytique autothermique où il subit une combustion partielle en présence d'air enrichi en oxygène. La nécessité d'un enrichissement en oxygène de l'air est due au fait que la quantité d'air que l'on peut introduire dans le réacteur est limitée; en effet le rapport entre les quantités d'azote et d'hydrogène du gaz de synthèse est de l'ordre de 1 à 3; dans ces conditions, l'oxygène apporté par l'air est insuffisant pour fournir, par combustion avec le gaz naturel, l'énergie totale nécessaire à la réaction endothermique de reformage et un appoint supplémentaire d'oxygène est donc nécessaire.

Une représentation simplifiée de ce procédé est donnée dans la figure 2 : le gaz naturel 1 est désulfuré dans la section 2 avant d'être mélangé à la vapeur d'eau 3; le mélange gaz naturel-vapeur d'eau 4 est préchauffé dans l'échangeur 5 et introduit dans le réacteur autothermique 7 où il est en partie brûlé par l'air enrichi 6 préalablement préchauffé dans l'échangeur 9; le gaz 8 provenant de la réaction de reformage est ensuite soumis à divers traitements de refroidissement, de conversion de l'oxyde de carbone et de purification.

Le premier type de procédé est, en général, plus économique, et ceci explique qu'il est, et de loin, le plus utilisé dans la production de l'ammoniac.

Le procédé selon la présente invention consiste à utiliser de l'air, de l'oxygène ou de la vapeur d'eau, seuls ou en mélange, après préchauffage à de très hautes températures, comprises entre 800 et 1600°C avec comme conséquence les avantages suivants :

- 4 -

- Simplification et réduction du coût de l'appareillage.
- Possibilité d'augmentation de la capacité d'unités de production existantes.
- Réduction des consommations d'énergie.

5 L'obtention de très hautes températures est rendue aujourd'hui possible par le progrès technologique; par exemple le brevet belge 767786 décrit un procédé permettant d'obtenir sous haute pression des températures de gaz aussi élevées que 1600°C. Ce type de procédé permet l'obtention de hauts rendements thermiques
10 avec un matériel simple et peu coûteux.

Les possibilités du procédé selon la présente invention sont illustrées par les exemples suivants :

Exemple 1

15 Dans cet exemple, l'ensemble classique constitué d'un four tubulaire de reformage primaire et d'un réacteur de reformage secondaire est remplacé par un seul réacteur adiabatique dans lequel l'énergie thermique requise est apportée par l'utilisation, selon l'invention, d'un mélange d'air et de vapeur porté à haute température; la figure 4 illustre schématiquement cette possibilité de l'invention;
20 dans cet exemple le gaz naturel 1 préalablement chauffé dans le préchauffeur 2 est introduit dans le réacteur catalytique 4 avec un mélange air-vapeur d'eau 3 préchauffé à haute température. Le gaz produit 5 est ensuite refroidi et traité avant d'alimenter l'unité de synthèse d'ammoniac.

25 Le tableau suivant compare les conditions opératoires et les performances d'un ensemble classique reformage primaire - reformage secondaire (cas A) avec ceux obtenus par l'ensemble décrit dans la figure 4 (cas B).

30

35

- 5 -

		Cas classique	Cas selon l'invention
		(A)	(B)
5	- Débit gaz naturel procédé (Nm ³ /h)	38.600	38.600
	- Débit de vapeur d'eau (Nm ³ /h)	125.100	125.100
	- Rapport molaire V/C (vapeur d'eau/carbone)	3,47	3,47
10	- Température du mélange gaz naturel-vapeur d'eau entrant (°C)	510	-
	- Température du gaz naturel entrant (°C)	-	400
15	- Température de l'air entrant (°C)	468	-
	- Température du mélange air-vapeur d'eau entrant (°C)	-	1500
20	- Température finale du gaz réformé (°C)	982	994
	- Pression du gaz réformé (bars absolus)	31,0	31,0
25	- % molaire CH ₄ dans le gaz produit	0,28	0,23
	- Débit du H ₂ + CO produit (Nm ³ /h)	121.400	121.700
	- Rapport molaire $\frac{H_2 + CO}{N_2}$	3,05	3,05
30	dans le gaz produit.		

On voit que l'utilisation selon l'invention, de températures élevées pour le préchauffage de l'air et de la vapeur d'eau permet l'obtention de résultats similaires à ceux d'une installation classique mais entraîne la suppression de l'équipement complexe et

- 6 -

coûteux que constitue le four de reformage primaire, alors que le préchauffage à haute température du mélange air-vapeur d'eau peut l'effectuer dans un appareillage peu coûteux et de haut rendement thermique.

5

Exemple 2

La capacité de reformage d'une installation classique, fonctionnant au gaz naturel, telle que décrite schématiquement dans la figure 1, peut être augmentée substantiellement par l'ensemble des modifications suivantes :

- 10 a) Introduction d'un supplément de gaz naturel dans le flux gazeux 8, entre le four de reformage primaire 7 et le réacteur de reformage secondaire 11.
- b) Introduction d'une quantité additionnelle d'air 9 dans le réacteur de reformage secondaire 11 de manière à maintenir un rapport constant H_2/N_2 dans le gaz de synthèse propre à la synthèse de l'ammoniac.
- 15 c) Apport d'un complément d'énergie nécessaire à la réaction de reformage secondaire par élévation, selon l'invention, de la température de l'air 9. Le tableau suivant compare les conditions et performances d'une installation fonctionnant de manière classique avec celles de la même installation dont les conditions de fonctionnement ont été modifiées selon le procédé faisant l'objet de la présente invention.
- 20

25

30

35

- 7 -

		Cas classique (A)	Cas selon l'invention (B)
5	a) <u>Four tubulaire de reformage</u> <u>primaire</u> :		
	- Débit de gaz naturel de procédé entrant (Nm ³ /h)	38.600	38.600
10	- Rapport molaire V/C (vapeur d'eau/carbone à l'entrée)	3,0	3,0
	- Température à l'entrée de la zone de radiation (°C)	510	510
	- Température de sortie (°C)	827	827
15	- Chaleur nécessaire à la réaction (Mega cal/heure)	5,6	75,6
	- CH ₄ en sortie (% molaire)	10,5	10,5
	b) - Addition de gaz naturel entre four de reformage primaire et réacteur de reformage secondaire (Nm ³ /h)	-	7700
20	- Débit total de gaz naturel de procédé (Nm ³ /h)	38.600	46.300
	- Rapport molaire V/C global	3,0	2,5
25	c) <u>Réacteur de reformage</u> <u>secondaire</u>		
	- Débit d'air entrant (Nm ³ /h)	50.000	60.000
	- Température de l'air entrant (°C)	468	859
30	- Température de sortie (°C)	996	1000
	- Pression en sortie (bars absolus)	31,0	31,0
	- CH ₄ en sortie (% molaire)	0,30	0,29
	Rapport molaire H ₂ +CO/N ₂ :		
35	- Débit (H ₂ +CO) en sortie (Nm ³ /h)	121.300	142.900

- 8 -

Dans cet exemple une augmentation de capacité de 20 % de la production d'hydrogène et d'oxyde de carbone est donc obtenue sans aucune utilisation supplémentaire de vapeur et sans modification du four de reformage primaire; les seules modifications
5 apportées sont les suivantes :

- Introduction de gaz naturel supplémentaire entre le four de reformage primaire et le réacteur de reformage secondaire.
- Augmentation proportionnelle du débit d'air vers le réacteur
10 secondaire.
- Augmentation selon l'invention de la température de l'air qui est portée de 468°C à 859°C.

La perte de charge et l'activité catalytique du système peuvent être aisément maintenus constants par l'utilisation de catalyseurs plus performants dans le réacteur de reformage secon-
15 daire.

Exemple 3

L'utilisation d'air à haute température selon l'invention permet d'améliorer de manière intéressante le procédé LCA décrit dans la page 2 et la figure 3; l'utilisation de l'invention peut
20 par exemple supprimer la nécessité d'un excès d'air à l'entrée du four de reformage secondaire ou (et) permettre d'augmenter économiquement la capacité de production de l'unité de reformage. Le tableau comparatif qui suit montre comment l'utilisation de l'invention permet de supprimer l'excès d'air normalement requis par le procédé LCA :
25

30

35

35

- 9 -

		Cas LCA classique (A)	Amélioration selon l'invention (B)
5	- Débit de gaz naturel de procédé (Nm ³ /h)	13.700	13.700
	- Rapport molaire V/C à l'entrée du four de réfor- mage primaire	2,5	2,5
10	- Débit d'air vers réacteur de réformage secondaire (Nm ³ /h)	21.300	18.100
	- Température du mélange gaz naturel-vapeur d'eau à l'en- trée de l'échangeur 3 (°C)	216	216
15	- Température du gaz produit 9, à la sortie de l'échangeur 3	270	270
	- Pression du gaz produit 9 à la sortie de l'échangeur 3 (bars absolus)	37,3	37,3
20	- Température de l'air 2 à l'entrée du réacteur de réformage secondaire 6 (°C)	650	1350
	- Composition sur gaz humide du gaz produit 9 (% molaire)		
25	CH ₄	0,9	0,9
	CO	9,6	10,2
	CO ₂	3,5	3,3
	H ₂	39,4	41,6
	N ₂	19,1	17,0
30	H ₂ O	27,5	27,1
	- Débit H ₂ + CO dans le gaz produit 9 (Nm ³ /h)	47.800	49.300
35	- Rapport molaire $\frac{H_2 + CO}{N_2}$	2,57	3,05

- 10 -

L'examen de ce tableau montre que l'utilisation, selon l'invention, d'une température élevée pour l'air utilisé dans le réacteur de reformage secondaire (1350°C au lieu de 650°C) permet de réduire la quantité d'air nécessaire pour le reformage secondaire de 15 % et d'augmenter la production $H_2 + CO$ de 3,3 %; d'autre part, il n'est plus nécessaire d'éliminer ultérieurement une partie de l'azote présent dans le gaz produit puisque le rapport

$\frac{H_2 + CO}{N_2}$ est égal à 3,05 et est donc directement utilisable pour la synthèse de l'ammoniac.

Exemple 4

L'utilisation, selon l'invention, d'un mélange d'air et d'oxygène, préalablement porté à très haute température, dans un réacteur de reformage autothermique tel que décrit en page 2 et dans la figure 2 permet notamment d'augmenter la capacité de production du réacteur sans augmenter le débit d'oxygène, mais également de réduire les quantités d'oxygène nécessaires pour une production donnée de gaz de synthèse.

A titre exemplatif le tableau qui suit compare le fonctionnement d'un réacteur autothermique dans 3 types de conditions opérationnelles :

- Cas classique de base (A)
- Augmentation de la capacité de production de gaz de synthèse, à débit d'oxygène constant (B)
- Maintien de la capacité de production de gaz de synthèse à débit d'oxygène réduit (C)

- 11 -

		<u>A</u>	<u>B</u>	<u>C</u>
	- Débit de gaz naturel (Nm ³ /h)	10.000	11.500	9.600
	- Débit de vapeur d'eau (Nm ³ /h)	24.000	27.600	24.000
	- Débit d'air (Nm ³ /h)	11.500	13.700	11.500
5	- Débit d'oxygène (Nm ³ /h)	3.470	3.470	2.780
	- Température du mélange gaz naturel-vapeur (°C)	650	650	650
	- Température du mélange air-oxygène (°C)	500	1000	1050
10	- Pression à la sortie du réacteur (bars absolus)	30	30	30
	- Température à la sortie du réacteur (°C)	946	968	950
	- Teneur en méthane dans le gaz produit (% molaire sur base sèche)	0,48	0,37	0,47
15				
	- Rapport molaire $\frac{H_2 + CO}{N_2}$ du gaz produit	3,02	3,02	3,01
	- Production H ₂ + CO (Nm ³ /h)	27.500	32.600	27.400

20 On voit donc que, par exemple, on peut augmenter la production d'un four autothermique de 18,5 % en augmentant la température du mélange air-oxygène de 500 à 1000°C et ceci sans augmenter le débit d'oxygène, et en n'augmentant le débit de gaz naturel que de 15 %.

25 D'autre part l'exemple C montre que, par exemple, on peut réduire le débit d'oxygène de 20 % et le gaz naturel de 3,7 % sans réduire la production d'hydrogène et d'oxyde de carbone, en portant la température du mélange air-oxygène de 500 à 1050°C.

30 L'exemple 1 montre par ailleurs que l'apport d'oxygène peut être complètement éliminé par préchauffage du mélange air-vapeur d'eau à 1500°C.

REVENDICATIONS

1. Procédé de reformage utilisant de l'air ou de l'oxygène ou de la vapeur d'eau, seuls ou en mélange, chauffés à des températures comprises entre 800 et 1600°C sous des pressions comprises entre 10 et 100 bars absolus.

2. Procédé selon la revendication 1 dans lequel un mélange de vapeur d'eau et d'air préalablement chauffé à des températures comprises entre 1200 et 1600°C est introduit dans un réacteur adiabatique de reformage catalytique où il réagit avec un hydrocarbure pour former un gaz qui, après des opérations classiques de refroidissement, de conversion d'oxyde de carbone, d'élimination du bioxyde de carbone et de purification, fournira un gaz de synthèse convenant à la fabrication de l'ammoniac.

3. Procédé selon la revendication 2 dans lequel l'hydrocarbure d'alimentation est du gaz naturel.

4. Procédé selon la revendication 1, consistant, pour augmenter la capacité d'une unité existante, à compléter les opérations classiques successives de reformage catalytique primaire tubulaire et de reformage catalytique adiabatique secondaire d'un mélange d'hydrocarbure et de vapeur d'eau par une introduction supplémentaire d'hydrocarbure, entre le four de reformage primaire et le réacteur de reforming secondaire, simultanément avec une augmentation de la température de préchauffage de l'air introduit dans le four de reforming secondaire dans une gamme de température comprise entre 850 et 1600°C.

5. Procédé selon les revendications 1 et 4 dans lequel l'introduction supplémentaire d'hydrocarbure est accompagnée d'une introduction supplémentaire de vapeur d'eau en mélange avec l'hydrocarbure.

6. Procédé selon les revendications 1, 4, et 5 dans lequel l'hydrocarbure est du gaz naturel.

7. Procédé selon les revendications 1, 4 et 6 dans lequel la quantité de gaz naturel supplémentaire introduite entre le four de reformage primaire et le réacteur de reformage secondaire représente entre 2 et 60 % de la quantité introduite dans les tubes

- 13 -

du four de reformage primaire tandis que la température de l'air est à un niveau compris entre 850°C et 1400°C.

8. Procédé selon la revendication 1 consistant, dans les unités de reformage où l'effluent du réacteur de reformage secondaire sert à fournir l'apport thermique nécessaire au fonctionnement du four de reformage primaire, à porter la température de l'air introduit dans le réacteur de reformage secondaire à un niveau compris entre 800 et 1600°C et de préférence entre 1250 et 1450°C, afin de supprimer l'excès d'air nécessaire à l'équilibre thermique du système de reformage, à obtenir directement le rapport

$$\frac{H_2 + CO}{N_2}$$
 convenant à la synthèse de l'ammoniac et (ou) à augmenter

la capacité de production du système de reformage.

9. Procédé selon les revendications 1 et 8 dans lequel les opérations de reformage primaire et secondaire s'effectuent dans un seul appareil.

10. Procédé selon les revendications 1 et 8 dans lequel les fours de reformage primaire et secondaire sont réunis dans un seul appareil.

11. Procédé selon la revendication 1 consistant à introduire dans un réacteur autothermique de l'air et de l'oxygène préchauffés à une température comprise entre 850 et 1600°C, et, de préférence, entre 900 et 1200°C, de manière à permettre l'augmentation de production de l'unité de reformage sans augmentation des besoins en oxygène ou, à capacité de production égale, à réduire les besoins en oxygène.

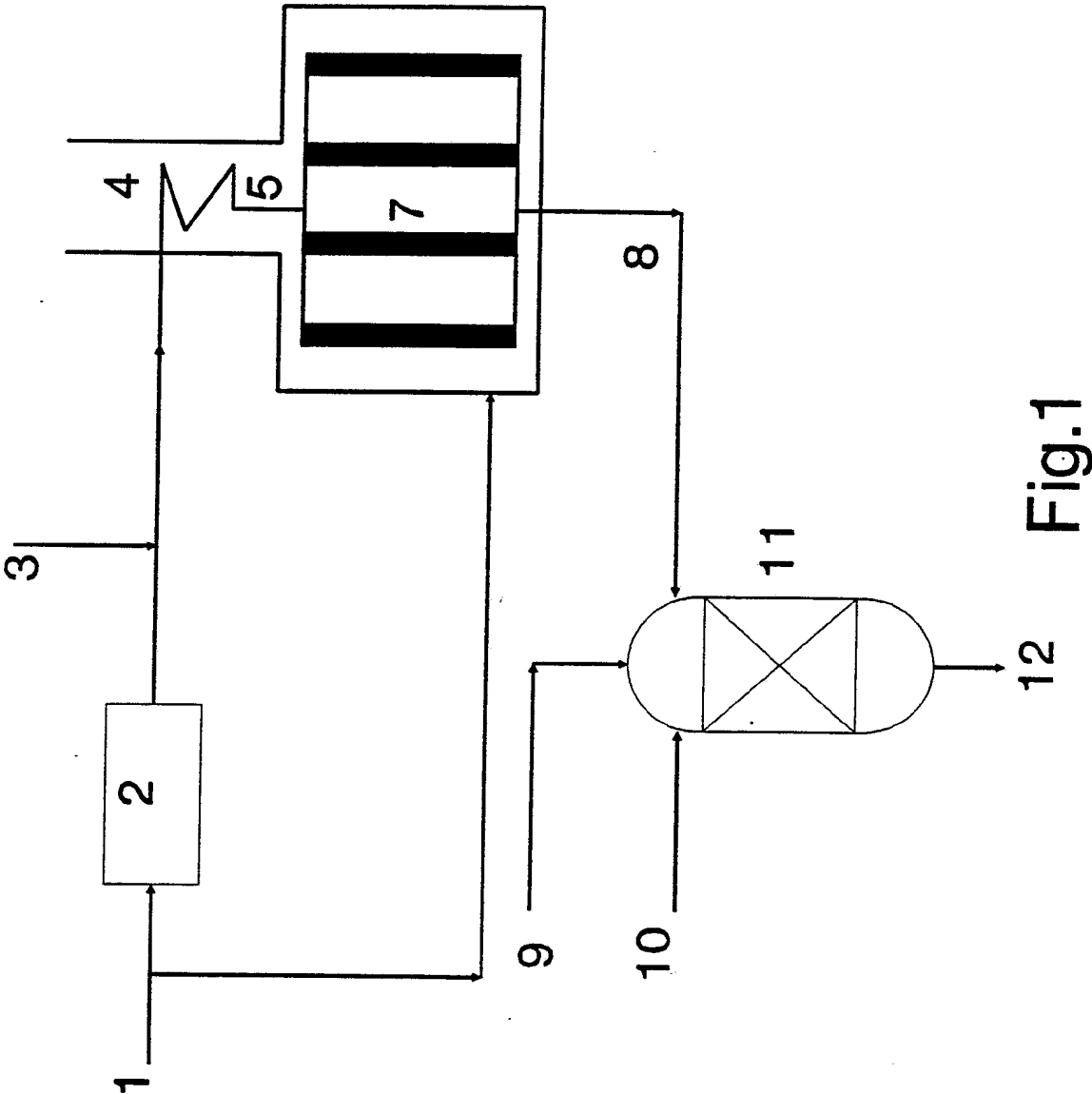


Fig.1

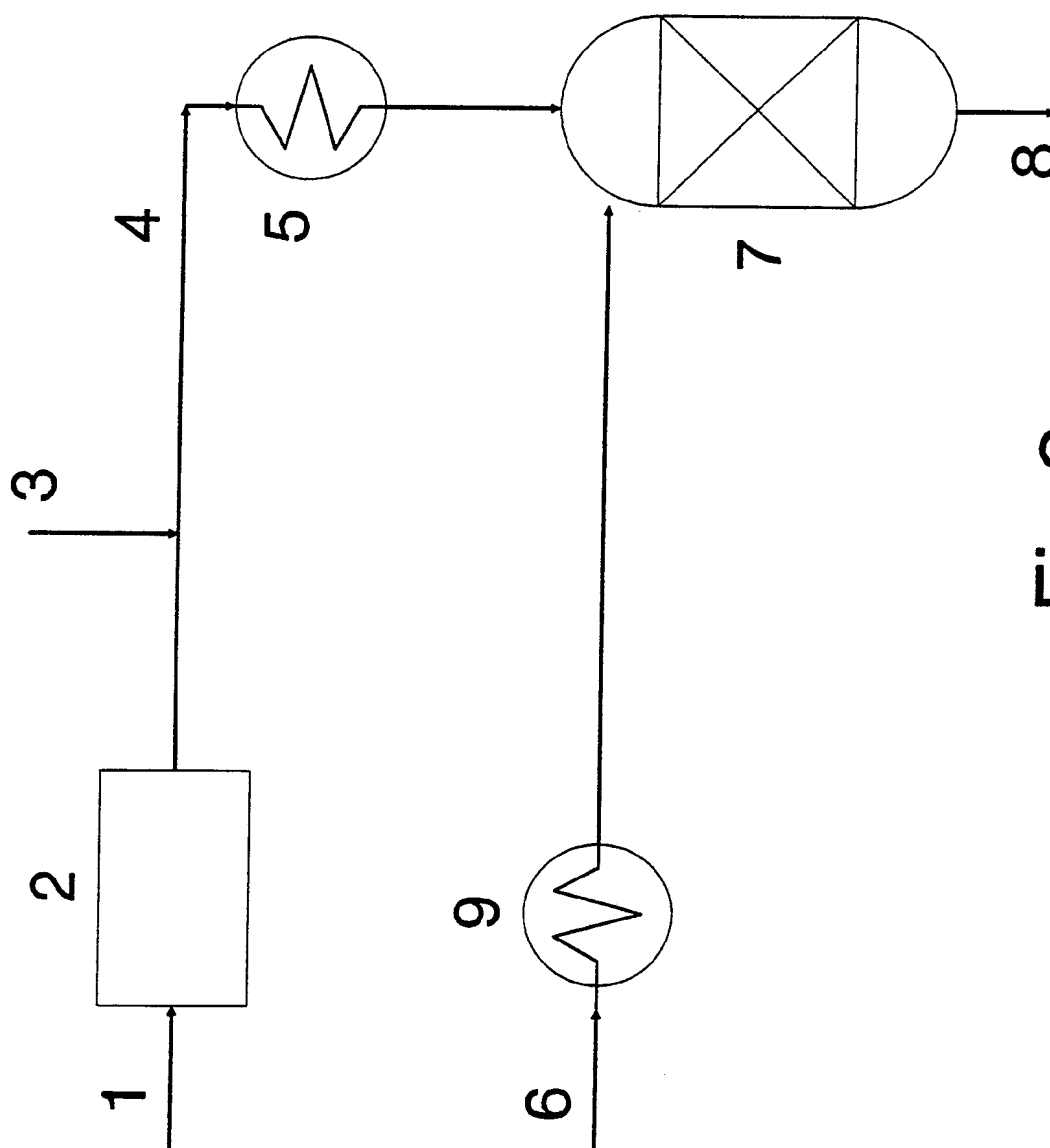


Fig.2

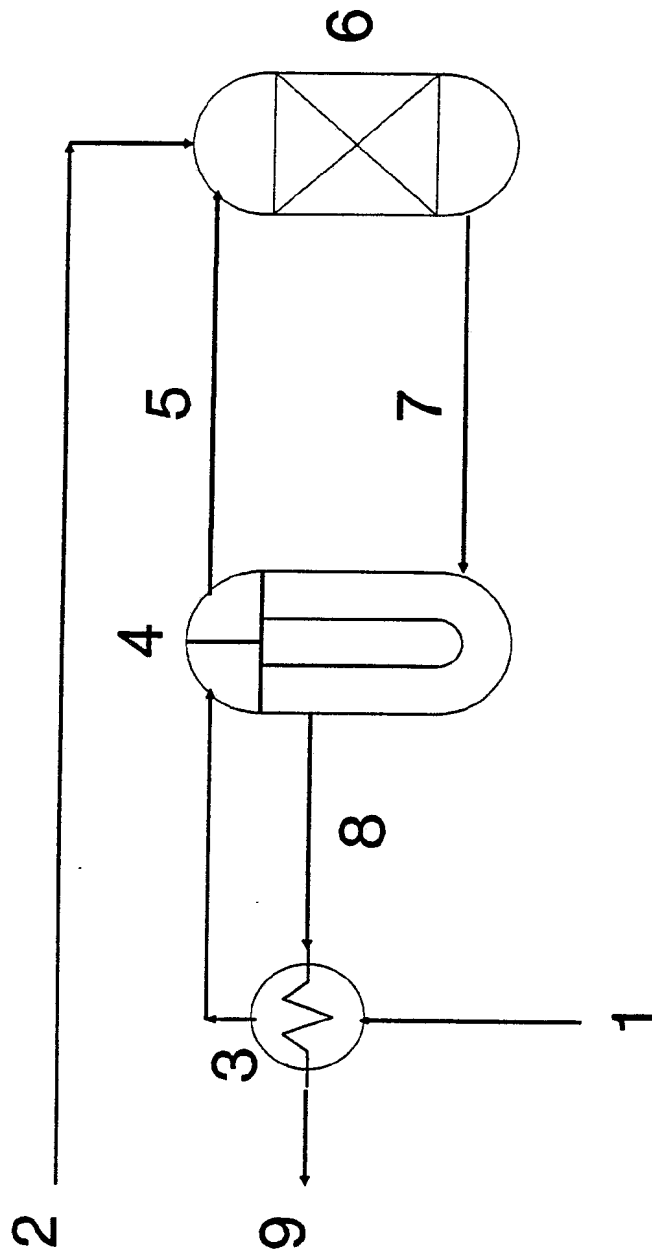


Fig.3

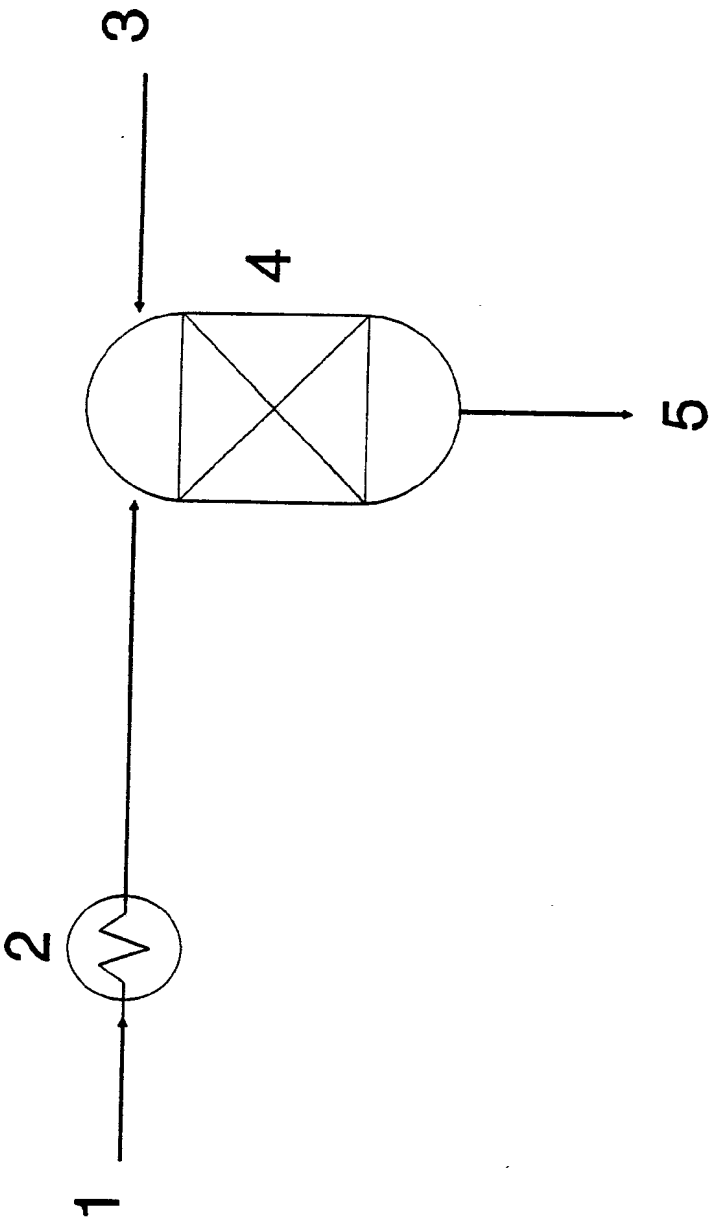


Fig.4

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No PCT/BE 91/00042

I. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER (if several classification symbols apply, indicate all) ⁶		
According to International Patent Classification (IPC) or to both National Classification and IPC		
Int.CL.5	C 01 B 3/32	C 01 B 3/34 C 01 B 3/36 C 01 B 3/02
II. FIELDS SEARCHED		
Minimum Documentation Searched ⁷		
Classification System ¹	Classification Symbols	
Int.Cl.5	C 01 B	
Documentation Searched other than Minimum Documentation to the extent that such Documents are included in the Fields Searched ⁸		
III. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT ⁹		
Category ¹⁰	Citation of Document, ¹¹ with indication, where appropriate, of the relevant passages ¹²	Relevant to Claim No. ¹³
X	US,A,4479925 (PHILIP J. SHIRES et al.) 30 October 1984, see column 3, lines 12-39; figure 1; column 3, lines 60-64; column 4, lines 32-64	1-8
X	EP,A,0300151 (UHDE GmbH) 25 January 1989, see column 1, lines 39-43; column 3, lines 2-24	1-4,6, 11
X	EP,A,0324207 (METALLGESELLSCHAFT AG) 19 July 1989, see page 2, lines 27-31, page 2, line 47 - page 3, line 54	1,3,6
X	US,A,3584998 (RALPH V. GREEN) 15 June 1971, see claim 1	1,6
X	FR,A,2159217 (PULMANN INC.) 22 June 1973, see page 13, lines 30-37	1
<div style="display: flex; justify-content: space-between;"> <div style="width: 48%;"> <p>¹⁰ Special categories of cited documents:</p> <p>"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance</p> <p>"E" earlier document but published on or after the international filing date</p> <p>"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)</p> <p>"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means</p> <p>"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed</p> </div> <div style="width: 48%;"> <p>"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention</p> <p>"X" document of particular relevance: the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step</p> <p>"Y" document of particular relevance: the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.</p> <p>"&" document member of the same patent family</p> </div> </div>		
IV. CERTIFICATION		
Date of the Actual Completion of the International Search	Date of Mailing of this International Search Report	
3 September 1991 (03.09.91)	3 October 1991 (03.10.91)	
International Searching Authority	Signature of Authorized Officer	
EUROPEAN PATENT OFFICE		

**ANNEX TO THE INTERNATIONAL SEARCH REPORT
ON INTERNATIONAL PATENT APPLICATION NO.**

BE 9100042
SA 48357

This annex lists the patent family members relating to the patent documents cited in the above-mentioned international search report. The members are as contained in the European Patent Office EDP file on 24/09/91
The European Patent Office is in no way liable for these particulars which are merely given for the purpose of information.

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US-A- 4479925	30-10-84	AU-B- 554331	14-08-86
		AU-A- 1837183	22-03-84
		CA-A- 1194309	01-10-85
		EP-A, B 0106076	25-04-84
		JP-A- 59064501	12-04-84

EP-A- 0300151	25-01-89	DE-A- 3719780	22-12-88
		JP-A- 63310718	19-12-88

EP-A- 0324207	19-07-89	DE-A- 3800862	27-07-89
		JP-A- 1234496	19-09-89
		US-A- 4854943	08-08-89

US-A- 3584998	15-06-71	None	

FR-A- 2159217	22-06-73	None	

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande Internationale No

PCT/BE 91/00042

I. CLASSEMENT DE L'INVENTION (si plusieurs symboles de classification sont applicables, les indiquer tous) ⁷		
Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB Int.Cl.5 C 01 B. 3/32 C 01 B 3/34 C 01 B 3/36 C 01 B 3/02		
II. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE		
Documentation minimale consultée ⁸		
Système de classification	Symboles de classification	
Int.Cl.5	C 01 B	
Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où de tels documents font partie des domaines sur lesquels la recherche a porté ⁹		
III. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS ¹⁰		
Catégorie °	Identification des documents cités, avec indication, si nécessaire, ¹² des passages pertinents ¹³	No. des revendications visées ¹⁴
X	US,A,4479925 (PHILIP J. SHIRES et al.) 30 octobre 1984, voir la colonne 3, lignes 12-39; figure 1; colonne 3, lignes 60-64; colonne 4, lignes 32-64 ---	1-8
X	EP,A,0300151 (UHDE GmbH) 25 janvier 1989, voir la colonne 1, lignes 39-43; colonne 3, lignes 2-24 ---	1-4, 6, 11
X	EP,A,0324207 (METALLGESELLSCHAFT AG) 19 juillet 1989, voir page 2, lignes 27-31, page 2, ligne 47 - page 3, ligne 54 ---	1, 3, 6
X	US,A,3584998 (RALPH V. GREEN) 15 juin 1971, voir revendication 1 ---	1, 6
X	FR,A,2159217 (PULMANN INC.) 22 juin 1973, voir page 13, lignes 30-37 -----	1
<div style="display: flex; justify-content: space-between;"> <div style="width: 45%;"> <p>° Catégories spéciales de documents cités:¹¹</p> <p>"A" document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent</p> <p>"E" document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date</p> <p>"I" document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée)</p> <p>"O" document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens</p> <p>"P" document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée</p> </div> <div style="width: 45%;"> <p>"T" document ultérieur publié postérieurement à la date de dépôt international ou à la date de priorité et n'appartenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention</p> <p>"X" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive</p> <p>"Y" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier.</p> <p>"&" document qui fait partie de la même famille de brevets</p> </div> </div>		
IV. CERTIFICATION		
Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée <div style="text-align: center; font-weight: bold;">03-09-1991</div>	Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale <div style="text-align: center; font-size: 1.2em;">03. 10. 91</div>	
Administration chargée de la recherche internationale <div style="text-align: center; font-weight: bold;">OFFICE EUROPEEN DES BREVETS</div>	Signature du fonctionnaire autorisé Mme. M. van der Drift	

**ANNEXE AU RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE
RELATIF A LA DEMANDE INTERNATIONALE NO.**

BE 9100042
SA 48357

La présente annexe indique les membres de la famille de brevets relatifs aux documents brevets cités dans le rapport de recherche internationale visé ci-dessus.
Lesdits membres sont contenus au fichier informatique de l'Office européen des brevets à la date du 24/09/91
Les renseignements fournis sont donnés à titre indicatif et n'engagent pas la responsabilité de l'Office européen des brevets.

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
US-A- 4479925	30-10-84	AU-B- 554331	14-08-86
		AU-A- 1837183	22-03-84
		CA-A- 1194309	01-10-85
		EP-A, B 0106076	25-04-84
		JP-A- 59064501	12-04-84

EP-A- 0300151	25-01-89	DE-A- 3719780	22-12-88
		JP-A- 63310718	19-12-88

EP-A- 0324207	19-07-89	DE-A- 3800862	27-07-89
		JP-A- 1234496	19-09-89
		US-A- 4854943	08-08-89

US-A- 3584998	15-06-71	Aucun	

FR-A- 2159217	22-06-73	Aucun	

EPO FORM P0472

Pour tout renseignement concernant cette annexe : voir Journal Officiel de l'Office européen des brevets, No.12/82